

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 3. 2004

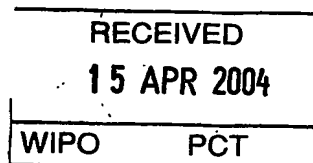
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-090841
[ST. 10/C]: [JP 2003-090841]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

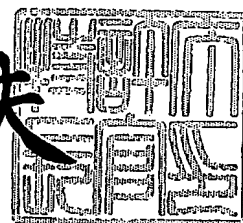


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155672

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 野殿 光紀

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質複合膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質基材の空隙部に高分子電解質を含浸せしめた高分子電解質複合膜を塗布法により製造するに当り、塗布液として、粘度 η (c p s) が $30 \leq \eta \leq 500$ の範囲である高分子電解質の溶液を用いることを特徴とする高分子電解質複合膜の製造方法。

【請求項 2】

多孔質基材が支持材上に配置されてなり、該多孔質基材に前記塗布液を塗布することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

支持材が、前記塗布液で塗布されていることを特徴とする請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

多孔質基材に塗布液を塗布した後、更に多孔質基材を積層することを特徴とする請求項 2 または 3 記載の製造方法。

【請求項 5】

積層される多孔質基材が、前記塗布液で予め塗布されたものであることを特徴とする請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】

前記高分子電解質の溶液の濃度 C (w t %) が $1 \leq C \leq 50$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法により得られた高分子電解質複合膜。

【請求項 8】

請求項 7 記載の高分子電解質複合膜を使用した燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質基材の空隙部に高分子電解質を含浸せしめた高分子電解質複合膜の製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術、発明が解決しようとする課題】**

近年プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）は、低温で作動し出力密度が高く小型化が可能であるという特徴を有し、車載用電源等の用途に対し有力視され、その研究開発も盛んに行われている。

例えば、高分子電解質膜に機械強度、耐久性等を付与する方法として、多孔質基材の空隙部に粘度 η が 5 c p s の高分子電解質を含浸せしめ高分子電解質複合膜とする方法が提案されている（特許文献 1）。

また該高分子電解質複合膜の製造方法、特に多孔質基材の空隙部に高分子電解質を含浸せしめる方法として、多孔質基材を粘度 η が 5 c p s の高分子電解質の溶液にデッピングするデッピング法、多孔質基材に粘度 η が 5 c p s の高分子電解質の溶液を塗布する塗布法等が提案されている（特許文献 2）。

【0003】

【特許文献 1】 特開平 6-29032 号公報

【特許文献 2】 特開平 8-329962 号公報

【0004】

しかしながら、上記の方法で高分子電解質複合膜を製造した場合、場合によっては、塗布後の高分子電解質の溶液が多孔質基材上ではじかれたり、塗布液が偏り液垂れ等の不具合が発生するためか、厚み精度が十分ではなく、このため厚みの薄い部分に応力が集中し、破膜しやすくなる等の問題があった。

【0005】

本発明の目的は、厚み精度に優れた高分子電解質複合膜を的に製造する製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、厚み精度に優れた高分子電解質複合膜をに製造すべく、鋭意検討を重ねた結果、多孔質基材に高分子電解質の溶液を塗布する塗布液として、粘度 η (c p s) が $30 \leq \eta \leq 5000$ という特定の範囲である高分子電解質の溶液を用いることにより、その目的を達成し得ることを見出すとともにさらに種々の検討を加え、本発明を完成した。

【0007】

すなわち本発明は、[1]多孔質基材の空隙部に高分子電解質を含浸せしめた高分子電解質複合膜を塗布法により製造するに当り、塗布液として、粘度 η (c p s) が $30 \leq \eta \leq 5000$ の範囲である高分子電解質の溶液を用いることを特徴とする高分子電解質複合膜の製造方法、
[2]多孔質基材が支持材上に配置されてなり、該多孔質基材に前記塗布液を塗布することを特徴とする上記[1]記載の製造方法、
[3]支持材が、前記塗布液で塗布されていることを特徴とする上記[2]記載の製造方法、
[4]多孔質基材に塗布液を塗布した後、更に多孔質基材を積層することを特徴とする上記[2]または[3]記載の製造方法、
[5]積層される多孔質基材が、前記塗布液で予め塗布されたものであることを特徴とする上記[4]記載の製造方法、
[6]前記高分子電解質の溶液の濃度 C (w t %) が $1 \leq C \leq 50$ であることを特徴とする上記[1]～[5]いずれかに記載の製造方法、
[7]上記[1]～[6]のいずれかに記載の方法により得られた高分子電解質複合膜
[8]上記[7]記載の高分子電解質複合膜を使用した燃料電池、
等を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明で使用する多孔質基材は、高分子電解質を含浸するための基材となるものであり、高分子電解質膜の強度や柔軟性、耐久性の向上のために使用される。

そのため、上記使用目的を満たす多孔質状のものであれば特に限定はなく、例えば多孔質膜、織布、不織布、フィブリル等が挙げられ、その形状や材質によらず用いることができる。固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、多孔質基材は、膜厚が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、孔径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、空隙率が $20 \sim 98\%$ 、好ましくは $40 \sim 95\%$ である。

【0010】

多孔質基材の膜厚が薄すぎると複合化後の強度補強の効果あるいは、柔軟性や耐久性を付与するといった補強効果が不十分となり、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなる。また膜厚が厚すぎると電気抵抗が高くなり、得られた複合膜が固体高分子型燃料電池の隔膜として不十分なものとなる。孔径が小さすぎると高分子固体電解質の充填が困難となり、大きすぎると高分子固体電解質への補強効果が弱くなる。空隙率が小さすぎると固体電解質膜としての抵抗が大きくなり、大きすぎると一般に多孔質基材自体の強度が弱くなり補強効果が低減する。

【0011】

多孔質基材は、耐熱性の観点や、物理的強度の補強効果を鑑みれば、脂肪族系高分子、芳香族系高分子または含フッ素高分子が好ましく使用される。

ここで、脂肪族系高分子としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なおここで言うポリエチレンとはポリエチレンの結晶構造を有するエチレン系のポリマーの総称であり、例えばエチレンと他のモノマーとの共重合体をも含み、具体的には直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）と称されるエチレン、 α -オレフィンとの共重合体や超高分子量ポリエチレンなどを含む。またここでいうポリプロピレンはポリプロピレンの結晶構造を有するプロピレン系のポリマーの総称であり、一般に使用されているプロピレン系ブロック共重合体、ランダム共重合体など（これらはエチレンや1-ブテンなどとの共重合体である）を含むものである。

芳香族系高分子としては、例えばポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン等が挙げられる。

【0012】

また、含フッ素高分子としては、分子内に炭素-フッ素結合を少なくとも1個有する熱可塑性樹脂が使用されるが、脂肪族系高分子の水素原子のすべてまたは大部分がフッ素原子によって置換された構造のものが好適に使用される。

その具体例としては、例えばポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルエーテル)、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、これらのフッ素系樹脂は、機械的強度の良好さから平均分子量が10万以上のものが好ましい。

【0013】

本発明の高分子電解質としては、イオン交換基、例えば、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{POH}(\text{OH})$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{Ph}(\text{OH})$ (Phはフェニル基を表す)等の陽イオン交換基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NRR}'\text{R}''^+$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 等 (R: アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等を表す)等の陰イオン交換基を有し、溶媒に可溶な高分子が通常使用される。これらの基は、その一部または全部が対イオンととの塩を形成していても良い。

【0014】

かかる高分子電解質の代表例としては、例えば (A) 主鎖が脂肪族炭化水素からなる高分子であり、スルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質; (B) 主鎖の一部または全部の水素原子がフッ素で置換された脂肪族炭化水素からなる高分子であり、スルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質; (C) 主鎖が芳香環を有する高分子であり、スルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質; (D) 主鎖に実質的に炭素原子を含まないポリシロキサン、ポリホスファゼンなどの高分子であり、スルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質; (E) (A) ~ (D) のスルホン酸基および/またはホスホン酸基導

入前の高分子を構成する繰り返し単位から選ばれるいずれか2種以上の繰り返し単位からなる共重合体であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質；(F) 主鎖あるいは側鎖に窒素原子を含み、硫酸やリン酸等の酸性化合物がイオン結合により導入された形の高分子電解質等が挙げられる。

【0015】

上記(A)の高分子電解質としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(α -メチルスチレン)スルホン酸、等が挙げられる。

また上記(B)の高分子電解質としては、Nafion(デュポン社の登録商標、以下同様)に代表される側鎖にパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルカンである高分子、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されるスルホン酸型ポリスチレンーグラフトーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE、例えば特開平9-102322号公報)や、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜に、 α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜とした、スルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)ーグラフトーETFE膜(例えば、米国特許第4,012,303号及び米国特許第4,605,685号)等が挙げられる。

【0016】

上記(C)の高分子電解質としては、主鎖が酸素原子等のヘテロ原子で中断されているものであってもよく、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリイミド、ポリ((4-フェノキシベンゾイル)-1,4-フェニレン)、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニルキノキサレン等の単独重合体のそれぞれにスルホン酸基が導入されたもの、スルホアリアル化ポリベンズイミダゾール、スルホアルキル化ポリベンズイミダゾール、ホスホアルキル化ポリベンズイミダゾール(例えば、特開平9-110982)、ホスホン化ポリ(フェニレンエーテル)(例えば、J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969 (1974))等が挙げられる。

【0017】

また上記 (D) の高分子電解質としては例えば、ポリホスファゼンにスルホン酸基が導入されたもの、Polymer Prep., 41, No.1, 70 (2000) に記載の、ホスホン酸基を有するポリシロキサン等が挙げられる。

上記 (E) の高分子電解質としては、ランダム共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入されたものでも、交互共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入されたものでも、ブロック共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入されたものでもよい。ランダム共重合体にスルホン酸基が導入されたものとしては、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホン-ジヒドロキシビフェニル共重合体が挙げられる (例えば、特開平 11-116679 号公報。)

【0018】

また上記 (F) の高分子電解質としては例えば、特表平 11-503262 号公報に記載の、リン酸を含有せしめたポリベンズイミダゾール等が挙げられる。

上記 (E) の高分子電解質に含まれるブロック共重合体において、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を持つブロックの具体例としては、例えば特開 2001-250567 号公報に記載のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を持つブロックが挙げられる。

本発明に使用される高分子電解質の重量平均分子量は、通常 1000～100000 程度であり、イオン交換基当量重量は、通常 500～5000 g/mol 程度である。

【0019】

上記 (A) ～ (F) の高分子電解質の中でも (C) の主鎖が芳香環を有する高分子であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質が好ましく用いられる。

また高分子電解質は、高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で含有できる。

【0020】

本発明においては、上記のような高分子電解質を溶媒と混合した溶液が塗布液

として用いられる。

かかる溶媒としては、高分子電解質を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルなどが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン・メタノール混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが溶解性が高く好ましい。

【0021】

本発明における塗布液としては、粘度 η (c p s : センチポイズ) が $30 \leq \eta \leq 5000$ の範囲のものが使用される。

ここで、粘度 η は、BL型粘度計(株式会社東京計器製)を用いて、相対湿度50%下に測定した値であり、30未満の場合、5000を超える場合はいずれも厚み精度が著しく低下する。

粘度 η は、好ましくは $100 \leq \eta \leq 3000$ であり、さらに好ましくは $300 \leq \eta \leq 1500$ の範囲である。

【0022】

また塗布液は、濃度C (重量%) が $1 \leq C \leq 50$ 程度であることが好ましい。上記濃度以下では乾燥した際、多孔質基材空隙内部への含浸が不十分となりやすく、上記濃度以上では粘度が高くなりやすく塗布厚みをコントロールしにくくなる場合がある。濃度Cは、 $6 \leq C \leq 35$ であることがさらに好ましい。

【0023】

本発明は、塗布液として、上記のような特定の粘度の高分子電解質溶液を用いて、多孔質基材の空隙部に高分子電解質を含浸せしめることを特徴とするもので

ある。

ここで、含浸は、通常、支持材上に配置された多孔質基材に塗布液を直接塗布することにより行われるが、支持材上に塗布液を予め塗布した後に多孔質基材をこの上に積層することによって行うこともできるし、積層後更に多孔質基材のもう一方面に塗布することにより行うこともできる。もちろん、塗布液を多孔質基材に塗布する場合は、乾燥後再度塗布することもできるし塗布、乾燥を複数回繰り返すこともできる。

また支持材としては、例えば本発明で言う高分子電解質以外のイオン交換基を有さない高分子からなるシートや、それ以外の金属製、ガラス製シート等が挙げられ、上記高分子電解質溶液により膨潤或いは溶解することなく、かつ製膜後に得られる膜を剥離し得るものであるならば特に制限は無いが、柔軟な多層高分子電解質複合膜に追隨して変形しうるものが良。中でも本発明で言う高分子電解質以外のイオン交換基を有さない高分子からなるシートが好ましい。上記イオン交換基を有さない高分子からなるシートとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン系樹脂や、ポリスチレン（P S）、ポリカーボネート（P C）やポリエチレンテレフタレート（P E T）からなるシート等が好適に用いられる。該支持材表面は必要に応じ離型処理、鏡面処理、エンボス処理、或いは艶消し処理等が施されていても良い。

また複合膜を燃料電池用電解質膜として使用する場合には、予め電極として使用される触媒が塗布されたカーボン織布や、カーボンペーパーを支持材として用いることも、電極接合等の工程が省ける観点から好ましい態様である。

【0024】

次に本発明の高分子電解質複合膜の製造方法について説明する。

本発明は、塗布液として、前記のような粘度 η (c p s) が $30 \leq \eta \leq 500$ の範囲である高分子電解質の溶液を用いることを特徴とするものであるが、かかる塗布液を塗布する方法としては、所望の塗布厚みを達成しうる方法であれば良く、ロールコーター、コンマコーター、ドクターブレードコーター、リップコーター、ワイヤーバーやグラビアコーター、バーコーター等を用いた一般的な方法や、キャスト法と呼ばれる所望のクリアランスに設定したダイ等から所望の塗

布厚みになるように溶液を押出してキャストする方法等が挙げられるが何らこれらに限定されるものではない。

【0025】

次に上記多孔質基材の空隙に上記高分子電解質を含浸せしめる方法については、前記のとおりであるが、塗布液は、その多孔質基材に対する接触角が 90° 以下であるので、それにより高分子電解質溶液を毛細管現象により吸い込む効果を有するため、多孔膜の空隙内に塗布液がほぼ完全に充填された状態となる。従って、少なくとも必要量の塗布液を用いて、塗布、乾燥することにより、多孔膜の空隙内に高分子電解質がほぼ完全に含浸された状態での多孔膜と高分子電解質の複合体を得る事ができる。

ここで、塗布、乾燥は1度のみならず複数回実施し得ることはいうまでもない。また塗布液の必要量としては、例えば、所望の塗布範囲における多孔質基材中の空隙体積に相当する高分子電解質の量を少なくとも含む塗布液の量が上げられる。多孔質基材の空隙体積は、例えば該基材の厚み、塗布面積、見かけの密度、該基材を構成する原料の密度等から算出し得る。

【0026】

また支持材に多孔質基材等を積層させる方法としては、例えば多孔質基材と支持材をロールに沿わせながら積層する方法等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。積層させるに当っては、それぞれの基材に張力がかけられている状態で行なうのが好ましい。これにより塗布液が多孔質基材の空隙部に充填されると膨潤による弛みが生じ、張力をかけないで積層して乾燥すると上記弛みに起因する厚みムラや外観不良の発生を抑制し得る。

【0027】

本発明においては、多孔質基材に塗布液を塗布後、必要に応じてさらに多孔質基材や、既に塗布された状態の多孔質基材等と積層することも好適な態様であり、この積層も上記の方法を採用し得る。

【0028】

また乾燥方法としては、塗布液を充填した多孔質基材から溶媒を十分除去し得る方法であれば特に制限はなく、例えばマイクロ波、高周波、遠赤外線、熱風

ヒータ、スチーム、加熱炉等を用いた間接加熱方式や、熱転写ロール等を用いた直接加熱方式を用いても良い。熱風ヒータや加熱炉による間接加熱方式が設備上安価に作製できるため好ましい。

乾燥は、通常、溶媒が十分除去でき、支持材が変形しない温度で実施される。

【0029】

なお、本発明においては、乾燥後多孔質基材の空隙内部まで高分子電解質が十分に含浸されていない場合や、最外層に電解質層を設けたい場合には、上記乾燥工程後に再度高分子電解質の溶液を塗布、乾燥することも好適な態様である。

【0030】

かくして本発明の目的物である高分子電解質複合膜が得られるが、その基本的な層構成は、例えば[電解質層／複合層／支持材層]、[電解質層／複合層／電解質層／支持材層]からなる。また本発明ではこれら上記層構成を重ね合わせた[電解質層／複合層／電解質層／複合層／電解質層／支持材層]等も好適な態様である。かかる高分子電解質複合膜は、燃料電池に使用する際には場合によって支持材を剥離して使用する。

高分子電解質複合膜は、その厚みが通常5～200 μ m程度、好ましくは10～100 μ m程度、より好ましくは15～80 μ m程度である。

【0031】

次にこれを用いた燃料電池について説明する。

燃料電池は、互いに対向して配設されたガス拡散電極のアノード及びカソードと、両電極に接触しながらその間に介在し、イオンを選択的に通過させる高分子電解質膜からなる膜電極接合体によって構成される単位電池を、ガス流通手段を設けたセパレーターを介して交互に複数個積層され構成されている。この燃料電池において、水素、改質ガス、メタノール等の燃料がアノードに、酸素などの酸化剤がカソードに供給されることによって起こる電気化学反応を利用して、すなわち燃料が電気触媒的に酸化されると同時に酸化剤が電気触媒的に還元されて化学反応エネルギーが直接電気エネルギーに変換されることによって発電されるものである。

【0032】

該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されたものが好ましく用いられる。

集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

多孔質性のカーボン織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質シートと接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

【0033】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0034】

多層高分子電解質複合膜の評価方法

<厚みムラ>

高分子電解質複合膜を20cm×20cmのサイズで枚切り出し、支持材を剥離して、MD、TD各方向につきそれぞれ1cmおきに厚みを測定した。その平均値をT、測定点のうち最も厚かった値をTmax、最も薄かった値をTminとして、下式の値を算出した。

$$(T_{\max} - T_{\min}) / T$$

この値が高い物ほど厚み精度が悪く、低いものほど厚み精度が良好である。

【0035】

<燃料電池特性評価>

支持材を剥離した高分子電解質複合膜の両面に、繊維状のカーボンに担持され

た白金触媒と集電体としての多孔質性のカーボン織布を接合した。該ユニットの一面に加湿酸素ガス、他面に加湿水素ガスを流し、作動、停止操作を繰り返し、1週間後該接合体の発電特性を測定した。

【0036】

<多孔質基材と支持材>

多孔質基材としてポリエチレン製多孔質膜（膜厚 $14\ \mu\text{m}$ 、幅 $30\ \text{cm}$ 、空隙率 57% ）を用い、支持材として、ポリエチレンテレフタレート（PET）（東洋紡績株式会社製 E5000：厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、幅 $30\ \text{cm}$ ）或いはガラス板を用いた。

【0037】

参考例 1（高分子電解質の溶液の製造例）

特開 2001-250567 記載の方法に準拠し、ポリエーテルスルホンセグメントとポリ（2-フェニルー 1，4-フェニレンオキシド）セグメントからなるブロック共重合体を合成後、スルホン化しすることにより、スルホン化ブロック共重合体を得た。

【0038】

実施例 1

参考例 1 で得られた高分子電解質を N、N-ジメチルアセトアミドに溶解させ粘度 η が $710\ \text{cP}$ である塗布液を調整した。尚、溶液の粘度 η は株式会社東京計器製 BL 型粘度計で測定した。

該溶液をグラビアコーターにて、PET 上に配置したポリエチレン製多孔質膜の片面に $150\ \mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 80°C に設定した乾燥炉で乾燥させて[電解質層/複合層/支持材]からなる高分子電解質複合膜を得た。厚みムラの評価を行うとともに燃料電池特性評価を行い、結果を表 1 に示した。

【0039】

実施例 2

参考例 1 で得られた高分子電解質を N、N-ジメチルアセトアミドに溶解させ $710\ \text{cPS}$ の塗布液を調整した。該液をグラビアコーターにて PET の片面に $150\ \mu\text{m}$ の厚みで塗布し、該塗布面側にポリエチレン製多孔質膜を積層した後、

多孔質膜のもう一方の表面から同じ厚みで塗布後、80℃に設定した乾燥炉で乾燥させて[電解質層/複合層/電解質層/支持材]からなる高分子電解質複合膜を得た。評価結果を表1に示した。

【0040】

実施例3

参考例1で得られた高分子電解質をN、N-ジメチルアセトアミドに溶解させ35cPSの塗布液を調整した。多孔質基材をガラス板上に固定し、該多孔質基材上に塗布液を滴下した。ワイヤーコーターを用いて高分子電解質溶液を多孔質膜上に均一に塗り広げ、300 μ mクリアランスのバーコーターを用いて塗布厚みをコントロールし、80℃にて常圧乾燥し、乾燥後再度上記と同手法にて塗布及び乾燥させて[電解質層/複合層/支持材]からなる高分子電解質複合膜を得た。評価結果を表1に示した。

【0041】

実施例4

参考例1で得られた高分子電解質をN、N-ジメチルアセトアミドに溶解させ4530cPSの塗布液を調整した。多孔質基材をガラス板上に固定し、該多孔質基材上に塗布液を滴下した。ワイヤーコーターを用いて塗布液を多孔質膜上に均一に塗り広げ、150 μ mクリアランスのバーコーターを用いて塗布厚みをコントロールし、80℃にて常圧乾燥し[電解質層/複合層/支持材]からなる高分子電解質複合膜を得た。評価結果を表1に示した。

【0042】

比較例1

株式会社東京計器製BL型粘度計で測定した溶液の粘度 η が20cpsのパーフルオロスルホン酸樹脂溶液（濃度 5wt%）を塗布液として用い、実施例1と同様の手法で[電解質層/複合層/支持材]からなる高分子電解質複合膜を得た。評価結果を表1に示した。

【0043】

比較例2

参考例1で得られた高分子電解質をN、N-ジメチルアセトアミドに溶解させ

5520 cPSの塗布液を調整した。多孔質基材をガラス板上に固定し、該多孔質基材上に塗布液を滴下した。ワイヤーコーターを用いて高分子電解質溶液を多孔質膜上に均一に塗り広げ、150 μ mクリアランスのバーコーターを用いて塗布厚みをコントロールし、80℃にて常圧乾燥し[電解質層/複合層/支持材]からなる高分子電解質複合膜を得た。評価結果を表1に示した。

【0044】

【表1】

	粘度	厚みムラ		燃料電池特性
	(cPs)	MD方向	TD方向	
実施例1	710	0.04	0.03	*1
実施例2	710	0.04	0.05	*1
実施例3	33	0.03	0.04	*1
実施例4	4530	0.04	0.04	*1
比較例1	20	0.15	0.2	*2
比較例2	5520	0.12	0.18	*2

*1: ガスリークも特性の低下も観察されなかった。

*2: ガスリークが発生し、特性の低下が観察された。

【0045】

【発明の効果】

本発明によれば、多孔質基材の空隙部に高分子電解質を含浸せしめるための塗布液として、粘度 η (c p s) が $30 \leq \eta \leq 5000$ という特定の範囲である高分子電解質の溶液を用いることにより、厚み精度に優れた高分子電解質複合膜を製造し得る。また得られた高分子電解質複合膜は、固体高分子型燃料電池用の隔膜としての耐久性に優れるので、実用的にも有利となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

厚み精度に優れた高分子電解質複合膜の製造方法を提供する。

【解決手段】

[1]多孔質基材の空隙部に高分子電解質を含浸せしめた高分子電解質複合膜を塗布法により製造するに当り、塗布液として、粘度 η (c p s) が $30 \leq \eta \leq 5000$ の範囲である高分子電解質の溶液を用いることを特徴とする高分子電解質複合膜の製造方法。[2]多孔質基材が支持材上に配置されてなり、該多孔質基材に前記塗布液を塗布することを特徴とする上記[1]記載の製造方法。[3]支持材が、前記塗布液で塗布されていることを特徴とする上記[2]記載の製造方法。[4]多孔質基材に塗布液を塗布した後、更に多孔質基材を積層することを特徴とする上記[2]または[3]記載の製造方法。
[5]前記高分子電解質の溶液の濃度 C (w t %) が $1 \leq C \leq 50$ であることを特徴とする上記[1]～[4]いずれかに記載の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-090841

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏名

住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.